

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 01-304467

(43)Date of publication of application : 08.12.1989

(51)Int.Cl.

G03G 9/08

(21)Application number : 63-135335

(71)Applicant : HITACHI CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 01.06.1988

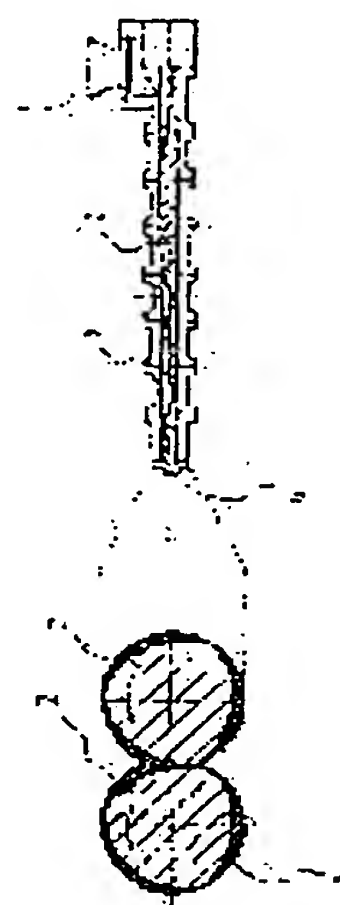
(72)Inventor : JINZAI MAKOTO  
KUMAGAI YUGO  
HIGASHIDA OSAMU  
OKADA CHIAKI

## (54) PRODUCTION OF TONER FOR DEVELOPING ELECTROSTATIC CHARGE IMAGE

### (57)Abstract:

PURPOSE: To recognize the adequate values of kneading conditions and the content of a coloring agent so that printing with high image quality is executed by mixing prescribed materials, melting and kneading the mixture and subjecting the molten and kneaded mixture to grinding and classifying.

CONSTITUTION: A binder resin is compounded at 85W94wt.%, the coloring agent at 15W6wt.% and additive at 0W10wt.% and these materials are premixed by an agitating machine 3. The mixture is then melted and kneaded under the conditions of 80W160° C, 1W5 minutes average stagnating time and 130 revolutions/min rotating speed of a revolving shaft 2 by a kneading machine having the revolving shaft 2. The molten and kneaded mixture obtd. in such a manner is ground and classified to 7W18,,m average grain size.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平1-304467

⑬ Int. Cl. 4

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成1年(1989)12月8日

G 03 G 9/08

3 8 1

7265-2H

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全11頁)

⑮ 発明の名称 静電荷像現像用トナーの製造方法

⑯ 特 願 昭63-135335

⑰ 出 願 昭63(1988)6月1日

⑱ 発 明 者 陣 在 誠 茨城県日立市東町4丁目13番1号 日立化成工業株式会社  
山崎工場内  
⑲ 発 明 者 熊 谷 雄 五 茨城県日立市東町4丁目13番1号 日立化成工業株式会社  
茨城研究所内  
⑳ 発 明 者 東 田 修 茨城県日立市東町4丁目13番1号 日立化成工業株式会社  
茨城研究所内  
㉑ 発 明 者 岡 田 千 秋 茨城県日立市東町4丁目13番1号 日立化成工業株式会社  
山崎工場内  
㉒ 出 願 人 日立化成工業株式会社 東京都新宿区西新宿2丁目1番1号  
㉓ 代 理 人 弁理士 若林 邦彦

明 細 書

1 発明の名称

静電荷像現像用トナーの製造方法

2 特許請求の範囲

1. 結着樹脂85～94重量％、着色剤15～6重量％及び添加剤0～10重量％を配合し、攪拌機により予備混合し、次いで、回転軸を有する混練機により、温度80～160℃、平均滞留時間1～5分、回転軸の回転数130回転/分以上の条件下で熔融混練し、得られる熔融混練物を粉碎分級して、平均粒径を7～18μmとすることを特徴とする静電荷像現像用トナーの製造方法。

3 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、電子写真静電記録等の分野で使用される静電荷像現像用トナー(以下トナーという)の製造方法に関し、更に詳しくは高画質印刷に適したトナーの製造方法に関する。

(従来の技術)

電子写真方式は、米国特許第2297,691号

明細書、英国特許第1,165,406号及び同第

1,165,405号明細書に記載されているように、光導電体物質を利用した感光体上へ一様な静電荷を与える帯電工程、光を照射して静電潜像を形成させる露光工程、潜像部分にトナーを付着させる現像工程、トナー像を支持体に転写させる転写工程、該トナー像を熱、圧力、フラッシュ光等で像支持体に固着させる定着工程、感光体上に残存したトナーを除去する清掃工程及び感光体上の静電荷を除き、初期状態に戻す除電工程からなり、これらの工程が繰り返えされて幾枚もの印刷物が得られる。

電子写真方式を応用した機器としてはプリンター、複写機、フエクシミリ等がある。とりわけプリンターはコンピュータの多様な情報に高速に対応できる端末機として急激に伸長している。

とりわけ、近年はプリンタの有用性の認識が高まり、その利用分野が保険証、決算書等の重要な情報の処理から製本といったものにまで広がってきている。これらのことから、コンピュータの

出力装置（以下、プリンタと略記する）で印刷される画像に対しては、かぶりが少なく、高画像濃度であるという高画質化の要求が高まっている。これらの動きに対応するためには、マシン側の改良は当然であるが、プリンタに用いるトナーの改良も不可欠である。すなわち、これらの要求を満たすトナーの製造方法を検討する必要がある。

（発明が解決しようとする課題）

情報の多様化に伴い、複写機又はコンピュータの出力画像に対して、低かぶり、高画像濃度等の高画質化の要求が高まっている。これらの性能に關してはトナーの特性に負うところが大きで、特にトナー中の着色剤の分散性を高めること、及びトナー中の着色剤の含有量を適正化することが不可欠である。このトナー中の着色剤の分散性はトナーの製造段階における溶解混練時の混練性の良否に依存するところが大きである。しかるに、これらの適正な混練条件及び、着色剤の含有量の適正值は把握されていない。

本発明は以上の課題を解決するもので、その目

的は上記の適正な混練条件及び、着色剤の含有量の適正值を把握し、高画質印刷が可能であるトナーの製造方法を確立することである。

（課題を解決するための手段）

本発明は、結着樹脂85～94重量％、着色剤15～6重量％及び添加剤0～10重量％を配合し、攪拌機により予備混合し、次いで、回転軸を有する混練機により、温度80～160℃、平均滞留時間1～5分、回転軸の回転数130回転／分以上の条件下で溶解混練し、得られる溶解混練物を粉碎分級して、平均粒径を7～18μmとすることを特徴とする静電荷像現像用トナーの製造方法に關する。

本発明に使用される結着樹脂としては、スチレン-アクリル系樹脂が好ましく、特に、スチレン40～90重量％、メタクリル酸アルキルエステル及び／又はアクリル酸アルキルエステル10～60重量％その他の共重合可能単量体0～40重量％からなり、これらの合計が100重量％となるよう配合され、重合されたものが好ましい。

メタクリル酸アルキルエステル及び／又はアクリル酸アルキルエステルとしては、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸ペンチル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸ヘプチル、メタクリル酸オクチル、メタクリル酸ノニル、メタクリル酸デシル、メタクリル酸ウンデシル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸トリデシル、メタクリル酸ペンタデシル、メタクリル酸セチル、メタクリル酸オクタデシル、メタクリル酸ドコシル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸ペンチル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸ブチル、アクリル酸オクチル、アクリル酸ノニル、アクリル酸デシル、アクリル酸ウンデシル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸トリデシル、アクリル酸ペンタデシル、アクリル酸セチル、アクリル酸オクタデシル、アクリル酸ドコシル等が挙げられる。

また、その他の共重合単量体としては、メタク

リル酸グリシジル、メタクリル酸メトキシエチル、メタクリル酸プロポキシエチル、メタクリル酸ブトキシエチル、メタクリル酸メトキシジエチレングリコール、メタクリル酸エトキシジエチレングリコール、メタクリル酸メトキシエチレングリコール、メタクリル酸ブトキシトリエチレングリコール、メタクリル酸メトキシジプロピレングリコール、メタクリル酸フェノキシエチル、メタクリル酸フェノキシジエチレングリコール、メタクリル酸フェノキシテトラエチレングリコール、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸テトラヒドロフルフリル、メタクリル酸ジシクロペンテニル、メタクリル酸ジシクロペンテニルオキシエチル、メタクリル酸N-ビニル-2-ピロリドン、メタクリルロニトリル、メタクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸ヒドロキシプロピル、メタクリル酸ヒドロキシブチル、メタクリル酸2-ヒドロキシ-3-フェニルオキシプロピル、メタクリル酸フタルイミド

エチル、メタクリル酸フタルイミドプロピル、メ  
タクリル酸モルホリノエチル、メタクリル酸モル  
ホリノプロピル、メタクリル酸ジエチルアミノエ  
チル、メタクリル酸ジエチルアミノエチル、ジア  
セトンメタクリルアミド、アクリル酸グリシジル、  
アクリル酸メトキシエチル、アクリル酸プロポキ  
シエチル、アクリル酸ブトキシエチル、アクリル  
酸メトキシジエチレングリコール、アクリル酸エ  
トキシジエチレングリコール、アクリル酸メトキ  
シエチレングリコール、アクリル酸ブトキシトリ  
エチレングリコール、アクリル酸メトキシジプロ  
ピレングリコール、アクリル酸フェノキシエチル、  
アクリル酸フェノキシジエチレングリコール、ア  
クリル酸フェノキシテトラエチレングリコール、  
アクリル酸ベンジル、アクリル酸シクロヘキシル、  
アクリル酸テトラヒドロフルフリル、アクリル酸  
ジシクロペンテニル、アクリル酸ジシクロペンテ  
ニルオキシエチル、アクリル酸N-ビニル-2-  
ピロリドン、アクリル酸ヒドロキシエチル、アク  
リル酸ヒドロキシプロピル、アクリル酸ヒドロキ

ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエ  
チレングリコールジメタクリレート、ポリエチレ  
ングリコールジメタクリレート、トリプロピレン  
グリコールジメタクリレート、ヒドロキシビバリ  
ン酸ネオペンチルグリコールエステルジメタクリ  
レート、トリメチロールエタントリメタクリレー  
ト、トリメチロールプロバントリメタクリレート、  
ペンタエリトリットトリメタクリレート、ペンタ  
エリトリットテトラメタクリレート、トリスメタ  
クリロキシエチルホスフエート、ビス(メタクリ  
ロイルオキシエチル)ヒドロキシエチルイソシア  
ヌレート、トリス(メタクリロイルオキシエチル)  
イソシアヌレート、エチレングリコールジアクリ  
レート、1,3-ブチレングリコールジアクリレー  
ト、1,4-ブタンジオールジアクリレート、1,5-  
ペンタンジオールジアクリレート、1,6-ヘキ  
サンジオールジアクリレート、ネオペンチルグリ  
コールジアクリレート、ジエチレングリコールジ  
アクリレート、トリエチレングリコールジアクリ  
レート、ポリエチレングリコールジアクリレート、

シブチル、アクリル酸2-ヒドロキシ-3-フェ  
ニルオキシプロピル、アクリル酸グリシジル、ア  
クリロニトリル、アクリルアミド、N-メチロー  
ルアクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、  
ビニルピリジン、アクリル酸フタルイミドエチル、  
アクリル酸フタルイミドプロピル、アクリル酸モ  
ルホリノエチル、アクリル酸モルホリノプロピル、  
アクリル酸ジメチルアミノエチル、アクリル酸ジ  
エチルアミノエチル、アクリル酸、メタクリル酸、  
マレイン酸、フマル酸、メサコニン酸、イタコン  
酸、シトラコン酸、フマル酸ジエチル、フマル酸  
ジブチル、フマル酸ジオクチルなどの分子中に1  
個の共重合性不飽和基を有する単量体、ジビニル  
ベンゼン、グリコールとメタクリル酸あるいはア  
クリル酸との反応生成物、例えばエチレングリコ  
ールジメタクリレート、1,3-ブチレングリコー  
ルジメタクリレート、1,4-ブタンジオールジメ  
タクリレート、1,5-ペンタンジオールジメタク  
リレート、1,6-ヘキサンジオールジメタクリレ  
ート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、

トリプロピレンジアクリレート、ヒドロキシビバ  
リン酸ネオペンチルグリコールジアクリレート、  
トリメチロールエタントリアクリレート、トリメ  
チロールプロバントリアクリレート、ペンタエリ  
トリットトリアクリレート、ペンタエリトリット  
テトラアクリレート、トリシアクリロキシエチル  
ホスフエート、ビス(メタクリロイルオキシエチ  
ル)ヒドロキシエチルイソシアヌレート、トリス  
(メタクリロイルオキシエチル)イソシアヌレー  
ト、メタクリル酸グリシジルとメタクリル酸ある  
いはアクリル酸のハーフエステル化物、ビスフェ  
ノール型エポキシ樹脂とメタクリル酸あるいはア  
クリル酸のハーフエステル化物、アクリル酸グリ  
シジルとメタクリル酸あるいはアクリル酸のハー  
フエステル化物などの分子中に2個以上の不飽和  
基を有する単量体があげられる。

上記単量体は懸濁重合、溶液重合、塊状重合、  
乳化重合等の任意の方法で共重合させることがで  
きる。

単量体の重合に際し、使用される重合開始剤と

しては2,2'-アゾビスイソブチロニトリル, 2,2'-アゾビス-(2,4-ジメチルバレロニトリル), 2,2'-アゾビス(4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル等のアゾ系化合物, 1-ブチルパーオキシ(2-エチルヘキサノエート), 1-ブチルパーオキシイソブチレート等のパーオキシエステル, 1,1-ビス(1-ブチルパーオキシ)3,3,5-トリメチルシクロヘキサン, 1,1-ビス(1-ブチルパーオキシ)シクロヘキサン等のパーオキシケタール, ジクミルパーオキサイド, 2,5-ジメチル-2,5-ジ(1-ブチルパーオキシ)ヘキサン等のジアルキルパーオキサイド, ベンゾイルパーオキサイド, アセチルパーオキサイド等のジアシルパーオキサイドがある。これらは全単量体に対して0.5~10重量%使用されるのが好ましい。

上述の単量体から製造される結着樹脂はガラス転移温度が好ましくは、40~100℃、より好ましくは50~80℃、特に好ましくは55~75℃に調整される。ガラス転移温度が40℃未満で

ニリンブラック, シアニンブラック等の黒色着色剤, 黄鉛, カドミウムイエロー, 黄色酸化鉄, チタン黄, ナフトールイエロー, ハンザイエロー, ビグメントイエロー, ベンジジンイエロー, パーマネントイエロー, キノリンイエローレーキ, アンストラビリミジンイエロー等の黄色着色剤, パーマネントオレンジ, バルカンファストオレンジ, ベンジジンオレンジ, インダンスレンブラリアントオレンジ等の橙色着色剤, 酸化鉄, アンバー, パーマネントブラウン等の褐色着色剤, ベンガラ, アンチモン末, パーマネントレッド, ファイヤールレッド, ブリリアントカーミン, ライトファスレッドトナー, パーマネントカーミン, ビラズロンレッド, ボルドー, ヘリオボルドー, ロードミンレーキ, チオインジゴレッド, チオインジゴマールン等の赤色着色剤, コバルト紫, ファストバイオレット, ジオキサジンバイオレット等の紫色着色剤, コバルトブルー, セルリアンブルー, 無金属フタロシアニンブルー, フタロシアニンブルー, インダンスレンブルー, インジゴ等の青色着

ある場合にはトナーが貯蔵中にブロッキング(トナー粒子が凝集して塊になる現象)しやすくなつたり, プリンターの現像機内での現像剤の流動性が低下して印字障害を起したり, キャリア表面あるいは感光体表面へトナーが付着して繰り返し使用に耐え得なくなつたりする傾向があり, 100℃を超えた場合には像支持体へのトナーの定着性が劣つたり, トナー製造時において粉碎工程に長時間要する傾向にある。

本発明に係るトナーの製造方法にはその他の結着樹脂を併用することができる。該当するものとしては, スチレン樹脂, シリコン樹脂, ポリエステル樹脂, キシレン樹脂, エポキシ樹脂, フェノール樹脂, ジエン系樹脂, クマロン樹脂, アミド樹脂等公知のものがある。これらのその他の結着樹脂は, トナー中に0~20重量%使用するのが好ましい。

本発明に係るトナーには, 着色剤が含有される。係る着色剤としては, カーボンブラック, アセチレンブラック, ランプブラック, 黒鉛, 鉄黒, ア

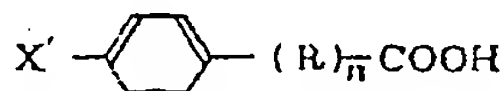
色剤, クロムグリーン, コバルトグリーン, グリーンゴールド, フタロシアニングリーン, ポリクロムクロム銅フタロシアニン等の緑色着色剤があり, 耐熱分解性を必要とする場合にはカーボンブラック, 鉄黒, シアニンブラック, 黄色酸化鉄, チタン黄, ハンザイエロー, ベンジジンイエロー, パーマネントオレンジ, バルカンファストオレンジ, 酸化鉄, ベンガラ, ファイヤールレッド, ライトファスレッドトナー, パーマネントカーミン, ビラズロンレッド, ボルドー, チオインジゴマールン, コバルト紫, コバルトブルー, セルリアンブルー, フタロシアニンブルー, コバルトグリーン, フタロシアニングリーン, ポリクロムクロム銅フタロシアニン等が特に好ましい。これら着色剤は全トナー成分中に15~6重量%配合される。6重量%未満では着色が不充分であり, 15重量%を超えるとトナーの定着性が低下する傾向がある。

本発明において製造されるトナーには, 添加剤を全トナー成分に対して0~10重量%配合する

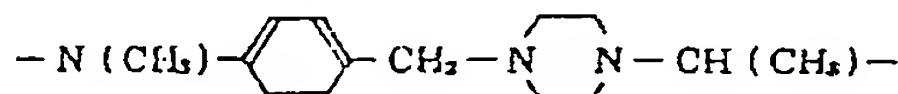
ことができる。添加剤量が10重量%を超えると、添加剤の分散性が悪化し、諸特性が低下する。

使用される添加剤としては、帯電制御剤、オフセット防止剤、疎水性シリカ粉末、クリーニング性向上剤等を挙げることができる。

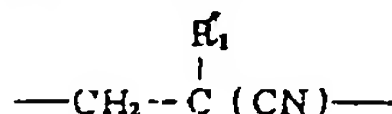
帯電制御剤としてはニグロシン染料、脂肪酸変性ニグロシン染料、樹脂変性ニグロシン染料、テトラアルキルアンモニウムハライド、トリアルキルアンモニウムハライド、



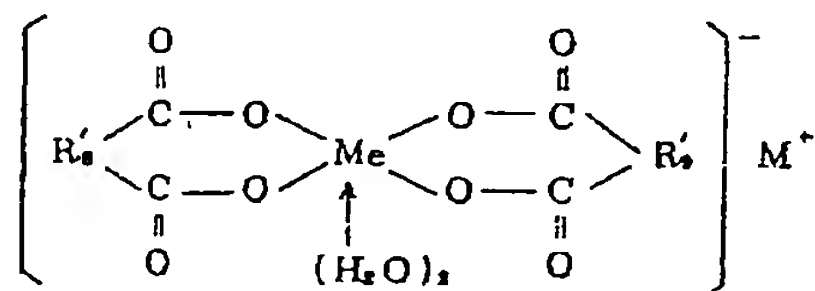
(式中X'はハロゲンを表し、Rは炭素原子数1～3個のアルキレン基、nは0又は1を表す)、



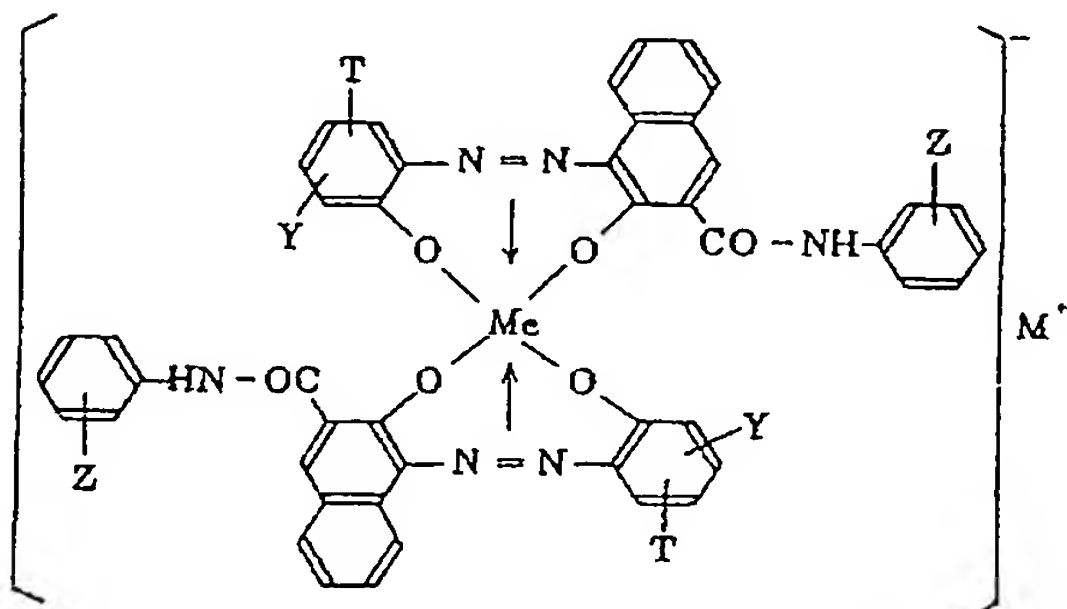
構造単位を有するポリアミン化合物、



(式中R'<sub>1</sub>は水素又は炭素原子数1～3個のアルキル基を表す)の構造単位を有するニトリル化合物、

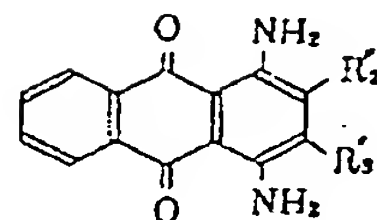


(式中R'<sub>a</sub>及びR'<sub>b</sub>は炭素原子数1～9個のアルキレン基、芳香環又はシクロヘキセン環を表し、Me及びMは前記のものを表す)の化合物、式：

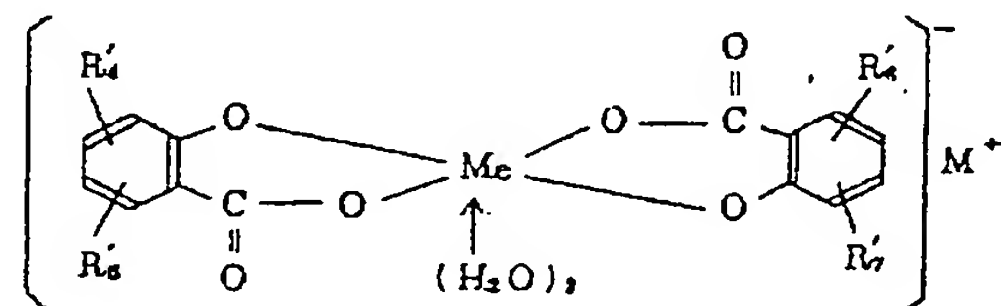


(式中、T、Y及びZは水素、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン、カルボキシ基、ヒドロキシ基、ニトロ基、スルホン基又はスルホンアミ

式



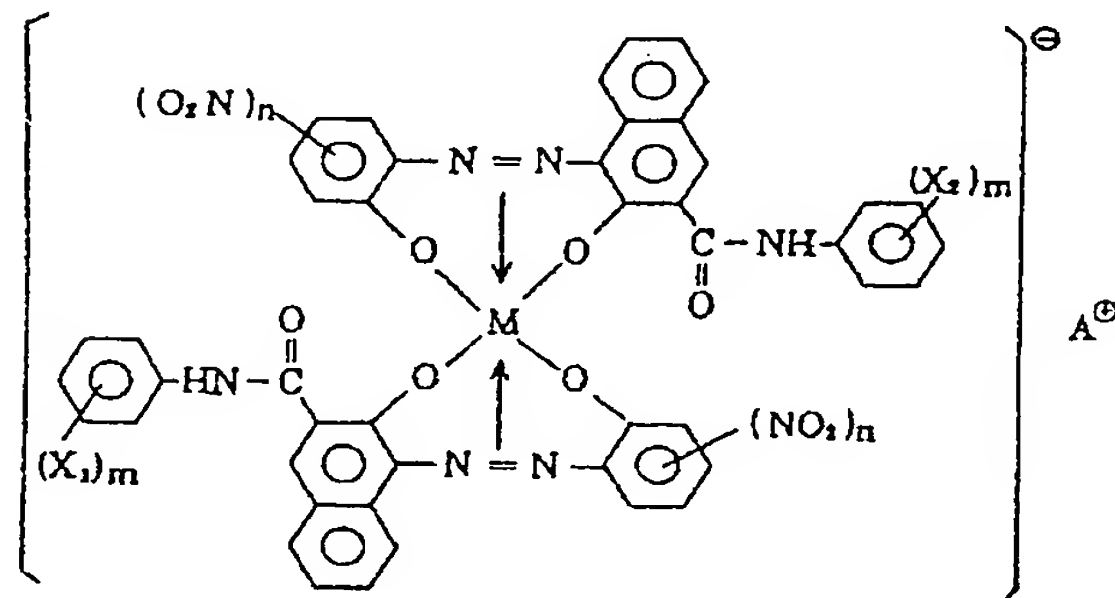
(式中、R'<sub>1</sub>は、アルコキシ基又はフェノキシ基を表し、R'<sub>2</sub>は水素、アルコキシ基又はフェノキシ基を表す)の化合物、モノアルキル錳オキシド、ジアルキル錳オキシド、モノアリアル錳オキシド、式：



(式中R'<sub>4</sub>、R'<sub>5</sub>、R'<sub>6</sub>及びR'<sub>7</sub>は水素、炭素原子数1～9個のアルキル基又は芳香環若しくはシクロヘキセン環を有する置換基を表すが、2個以上の基が同時に水素を表さず、MeはCr、Co、Al、Zn又はFeを表し、Mは水素、カリウム、ナトリウム又はアンモニウムを表す)の化合物、式：

ド基を表し、M及びMeは前記のものを表す)、テトラチアフルバレン、アルミナ微粉末等を使用でき、トナー中に0～10重量%の量で配合される。中でも負の帯電制御剤としてはアゾ系染料の金属錯体が好ましい、特に一般式(I)の化合物が好ましい。

一般式(I)



(式中X<sub>1</sub>及びX<sub>2</sub>は、水素、炭素数1～6個のアルキル基、炭素数1～6個のアルコキシ基、ニトロ基又はハロゲン原子であり、X<sub>1</sub>とX<sub>2</sub>は同じでも異なつていてもよく、nは1又は2、mは1、



2又は3で、Mはクロム、アルミニウム又は亜鉛でA<sup>ⓐ</sup>は水素、ナトリウム、カリウム又はアンモニウムイオンを示す)

正の帯電制御剤としては、ニグロシン染料、脂肪酸変性ニグロシン染料、樹脂変性ニグロシン染料が好ましく、これらは単独もしくは2種以上で使用されるのが好ましい。これらの好ましい帯電制御剤は全トナー成分中に0.5～10重量%配合されるのが好ましく、特に1～5重量%が好ましい。

トナーの像支持体への定着は、一般に加熱定着方式によるのが主流であり、この加熱定着方式にはオープン定着等の非接触加熱定着方式と、熱ロール定着等の接触加熱方式とがあるが、接触加熱定着方式は熱効率が高く、機器を小形化でき、消費電力が少なくすむ等の利点がある。しかしながら、接触加熱定着方式においては、トナー像を担持した像支持体が熱ロール通過時にトナー像の一部が熱ロールに転移し、熱ロールが1回転した後、転移したトナー像が像支持体に再転移して

汚染するという所謂オフセットが発生しやすい。オフセット防止剤は、熱ロール定着方式においてもオフセットを起こさず、良質の画像を形成させる役目をなす。

オフセット防止剤としては、エチレン、プロピレン、ブテン、ペンテン、ヘキセン、ヘプテン、オクテン、ノネン、デセン、3-メチル-1-ブテン、3-メチル-2-ペンテン、3-プロピル-5-メチル-2-ヘキセン等のオレフィンモノマーの重合体又は前記のようなオレフィンモノマーとアクリル酸、メタクリル酸、酢酸ビニル等との共重合体、ステアリン酸ブチル、ステアリン酸プロピル等の脂肪酸の低級アルコールエステル、カスタ・ワックス(伊藤製油㈱製)、ダイヤモンドワックス(新日本理化学㈱製)等の脂肪酸の多価アルコールエステル、パームアセチ(日本油脂㈱製)、ヘキストワックスE、ヘキストワックスOP(ヘキストアクチエングゼルシャフト社製)、カルナウバワックス等の脂肪酸の高級アルコールエステル、ビスアマイドブラストフロー(日東化

学工業㈱製)、アマイド6L、7S及び6H(川研ファインケミカル㈱製)、ヘキストワックスC(ヘキスト・アクチエングゼルシャフト社製)等のアルキレンビス脂肪酸アミド化合物、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸バリウム、ステアリン酸銅、ステアリン酸アルミニウム、オレイン酸亜鉛、オレイン酸マグネシウム、カプリル酸亜鉛、カプリル酸マグネシウム、リノール酸亜鉛、リノール酸カルシウム等の脂肪酸金属塩、ニッポールNBR、2057S、2007J、BR1220等の重量平均分子量が5万以上のジエン系樹脂、ヒドロキシル基含有ビニル系樹脂、カルボキシル基含有ビニル系樹脂等がある。中でもワックスが好ましく、その配合量は全トナー成分に対して0.1～5重量%が好ましい。特に、ポリオレフィンあるいはけん化価が30～120のワックスが好ましい。これらの好ましいワックスは特に0.1～3重量%配合されるのが好ましい。

オフセット防止剤のトナーへの混合は、一般に

他のトナー材料と一緒に配合してトナーを製造するが、結着樹脂の製造時に混合する、つまり、結着樹脂の構成成分である単量体にオフセット防止剤を混合した後、加熱下で共重合させ、該結着樹脂に他のトナー材料を配合してトナーを製造するのが好ましい。この方法によるオフセット防止剤の混合においても、オフセット防止剤としてはワックスが好ましい。特にけん化価が70～100、針入度(JIS K 2235 5.4)が2以下/25℃のワックスが好ましい。該ワックスの配合量は全トナー成分に対して0.2～1重量%にするのが好ましい。

本発明に係るトナーには、トナーに高い流動性を付与するあるいは感光体へのトナーの付着を防止する、等の目的で疎水化したシリカ粉末を含有させることができる。このような疎水性シリカ粉末は、表面珪素原子がシラノール基になっている二酸化珪素の微粉末を、例えばオクタトリクロルシラン、デシトリクロルシラン、ノニルトリクロルシラン、4-イソプロピルフェニルトリク

コルシラン、4-tert-ブチルフエニルトリクロルシラン、ジメチルジクロルシラン、ジペンチルジクロルシラン、ジヘキシルジクロルシラン、ジオクチルジクロルシラン、ジノニルジクロルシラン、ジデシルジクロルシラン、ドデシルジクロルシラン、4-tert-ブチルフエニルオクチルジクロルシラン、ジオクチルジクロルシラン、ジデセニルジクロルシラン、ジノネニルジクロルシラン、ジ-2-エチルヘキシルジクロルシラン、ジ-3,3-ジメチルペンチルジクロルシラン、トリメチルクロルシラン、トリヘキシルクロルシラン、トリオクチルクロルシラン、トリデシルクロルシラン、ジオクチルクロルシラン、オクチルジメチルクロルシラン、4-イソプロピルフエニルジエチルクロルシラン等の化合物と反応させることにより、二酸化珪素粒子の表面珪素原子に酸素原子を介して疎水性基を結合させたものである。

これらの疎水性シリカ粉末は、その平均粒径が $1\text{ m }\mu\text{m}$ ～ $100\text{ }\mu\text{m}$ の範囲内にあるのが好ましく、特に $2\text{ m }\mu\text{m}$ ～ $50\text{ }\mu\text{m}$ にあるのが好ましい。

を加えることができる。

クリーニング性向上剤は、トナー成分の一部が感光体あるいはキャリア表面に付着する、いわゆるフィルムリング現象を防止し、長期間の連続使用においても常にカブリのない鮮明な可視画像を形成する役目をなす。

クリーニング性向上剤としては、飽和又は不飽和脂肪酸の金属塩、例えば、マレイン酸、ステアリン酸、オレイン酸、パルミチン酸、カプロン酸、リノール酸、リシノール酸又はリシノレイン酸と亜鉛、マグネシウム、カルシウム、カドミウム、鉛、鉄、ニッケル、コバルト、銅若しくはアルミニウムとの塩又は前述した他の樹脂の微粒子が挙げられ、特にステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸マグネシウム又は $1\sim10\text{ }\mu\text{m}$ の樹脂粒子が好ましい。

クリーニング性向上剤を使用する場合クリーニング性向上剤は、前記の疎水性シリカ粉末と同様に添加するのが、特に好ましい。これらは、該添加剤を含まないトナーに対して $0\sim10$ 重量

$1\text{ m }\mu\text{m}$ 未満であると、粉末が飛散しやすく、取り扱いが困難であり、 $100\text{ }\mu\text{m}$ を越えると、感光体に損傷を与えやすい。

このような疎水性シリカ粉末は、アエロジルR972、シリカD-17、R812、RA200H、RX-C（以上、日本アエロジル陶製）並びにタラノックス500（Tulco社製）等の商品名で市販されている。

前記のような疎水性シリカ粉末を他のトナー材料と一緒に配合してトナーを製造してもよい。かかる場合の疎水性シリカ粉末は、疎水性シリカ粉末を除く全トナー成分に対して $0.01\sim1$ 重量%の量で配合するのが好ましい。特に疎水性シリカ粉末を除くトナー材料で一旦トナーを製造し、その後に疎水性シリカ粉末を添加するのが好ましい。かかる場合の疎水性シリカ粉末は、疎水性シリカ粉末を除く成分で製造されたトナーに対して、 $0.05\sim0.5$ 重量%添加し、機械的あるいは熱的エネルギーのもとに固定させるのが好ましい。

本発明に係るトナーにはクリーニング性向上剤

を、特に $0.1\sim5$ 重量%加えるのが好ましい。 $10$ 重量%を超えて添加しても、より効果が増すものではない。

以上の各材料を秤量、配合し、まず、撹拌機により予備混合する。撹拌機としては、Wコーン、Vブレンダー、ヘンシェルミキサー等が使用される。

次いで、混練機により、温度 $80\sim160^\circ\text{C}$ 、平均滞留時間 $1\sim5$ 分の条件下で熔融混練する。

本発明に使用する混練機としては、1又は2以上の回転軸（スクリー）を有するものが使用される。具体的には、加圧ローダー等が好ましい。

ここで、熔融混練時における溶融物の温度が $80^\circ\text{C}$ 未満では結着樹脂が十分に溶融せず、良好な接着剤の分散性が得られず、 $160^\circ\text{C}$ を超えると逆に結着樹脂が溶融しすぎ、溶融物に対して十分なシエアーがかからず、良好な着色剤の分散性が得られない。トナー中の着色剤の分散性が悪いと、カブリや濃度低下が発生し、高品質な印刷物を得ることができない。



本発明において、平均滞留時間は、下記式(1)により求められる。

$$\text{平均滞留時間 } \alpha = Af \cdot \ell f \cdot \rho / Q \quad (1)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \alpha : \text{平均滞留時間 (分)} \\ Af : \text{混練機充填面積 (cm}^2\text{)} \\ \ell f : \text{混練機充填部長さ (cm)} \\ \rho : \text{溶融物の真密度 (g/cm}^3\text{)} \\ Q : \text{押出量 (g/分)} \end{array} \right.$$

ここで(1)式を詳細に説明する。 $\rho$ は溶融物の真密度であり、一般に、溶融物の真密度は0.8~2.0 g/cm<sup>3</sup>であることが知られている。次に、 $Af \times \ell f$  (cm<sup>3</sup>)は、混練機の溶融物の充填部容積を表わしており、混練機的能力に依存し、混練機が大きくなる程大きくなる傾向をもつ。これに対して、 $Q$  (g/分)は単位時間当たりのトナー用材料の溶融物の押出量であり、混練機的能力に依存し、同様に混練機が大きくなる程大きくなる傾向をもつ。ここで(1)式で表わされる平均滞留時間は、すなわちトナー用材料の溶融物の混練機中での滞

留する時間を表わし、この値はトナー中の着色剤の分散性を大きく左右する。具体的には、トナー用材料が決まれば溶融物の真密度は決定され、また混練機が決まれば混練機の溶融物の充填部容積は決定される。これらの意味から平均滞留時間は単位時間当たりのトナー用材料の溶融物の押出量換言すれば、混練機へのトナー用材料の投入量により決定される。

平均滞留時間が、1分未満であると、溶融物に対するシエアーのかかる時間が短かすぎ、十分な着色剤の分散性が得られず、また5分を超えると、溶融物に対して十分なシエアーがかからずに混練機中に溶融物が滞留してしまい、良好な着色剤の分散が得られない。

また、混練機の回転軸の回転数は130回転/分以上とする。130回転/分未満では同様に溶融物に対して十分なシエアーがかからず、良好な着色剤の分散が得られない。

以上のようにして得られる溶融混練物は、冷却後、フェザーミル、ピンミル、バルベライザー、

ハンマーミル等で粗粉碎する。次いでアキュカット、アルビネ分級機等で篩分して、平均粒径を7~18  $\mu$ mとする。平均粒径が7  $\mu$ m未満又は18  $\mu$ mを超えるものであると、トナー飛散、カブリ等が発生し、画質が低下する。なお、本発明における平均粒径は容積平均粒径であり、コールタカウンタ等により測定することができる。

本発明によつて得られるトナーは、種々の公知現像法に適用することができる。

また、本発明によつて得られるトナーは、種々の定着法、例えば所謂オイルレス及びオイル塗布ヒートロール法、フラッシュ法、オープン法、圧力定着法等に用いることができる。

更に、本発明によつて得られるトナーは、種々のクリーニング方法、例えば所謂フアーブラシ法、ブレード法等に用いることができる。

本発明によつて得られるトナーを二成分現像剤として使用する場合には、偏平状、海綿状、コイン状、球状、真球状等、種々の形状の酸化鉄粉、マンガ、コバルト、ニッケル、亜鉛、錫、マグ

ネシウム、鉛、ストロンチウム、バリウム、リチウム等のフェライト、テフロン樹脂、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、シリコン樹脂、メラミン樹脂、ブタジエン樹脂、ブチラール樹脂等を表層にコーティング処理した酸化鉄粉及びフェライト、種々の樹脂と磁性粉との混練物からなる粒子などのキャリア成分と組み合わせて使用することができる。

#### (実施例)

次に、実施例により本発明を説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

#### (1) 結着樹脂の合成

反応容器に水200重量部、懸濁剤〔ポリビニルアルコール、デンカボパールW-24(電気化学工業株式会社商品名)〕0.3重量部を仕込み均一に溶解した後、スチレン70重量部及びメタクリル酸メチル30重量部及び重合開始剤〔ベンゾイルパーオキサイド〕2重量部を投入し、攪拌を続けながら、窒素気流下、80~90℃で10時間保持した。冷却、濾過した後、十分乾燥して結着樹脂

を得た。

(2) トナーの製造

表1に示す材料を一括してヘンシェルミキサーで予備混合後、表2に示す混練機を用いて表3に示す条件で混練した。次いで冷却した混練物をピンミル及びジェットミルで微粉砕し、風力分級機を用いて分級して平均粒径10～15μmのトナーを得た。

表1 トナー配合

組成物	配合	H-1	H-2	H-3	H-4
結 晶 樹 脂		95 重量部	89 重量部	86 重量部	76 重量部
着 色 剤 カーボンブラック+44(注1)		1	7	10	20
帯電性付与物性 スピロンブラックTRH(注2)		2	2	2	2
オフセット防止剤 ビスコール660P(注3)		2	2	2	2

注1) カーボンブラック+44：三菱化成機製  
注2) スピロンブラックTRH：保土ヶ谷化学機製  
注3) ビスコール660P：三洋化成機製

表2 使用した混練機

項目	混練機	N-1	N-2	N-3	N-4
スクリーン	軸径	1	2	2	2
洗練機	洗練機充填部断面積 A <sub>f</sub> (cm <sup>2</sup> )	3.9	2.9	6.4	12.5
洗練機	洗練機充填部長さ ℓ <sub>f</sub> (cm)	50	51	151	204
洗練機	洗練機の充填部容積 A <sub>f</sub> ×ℓ <sub>f</sub> (cm <sup>3</sup> )	196	146	960	2550

表3 トナーの製造条件

実施例及び トナー比較例 の製造条件	実施例										比較例
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
トナー配合	H-2	H-2	H-2	H-3	H-3	H-3	H-3	H-3	H-3	H-3	H-3
洗練機	N-1	N-2	N-3	N-4	N-2	N-2	N-2	N-2	N-2	N-2	N-2
洗練温度 T (℃)	130	130	130	130	140	140	140	150	140	130	120
回転数 (rpm)	200	200	200	200	150	200	300	200	200	200	200
吐出量 Q (g/分)	100	70	500	1400	80	150	300	150	50	32	20
平均通過時間 σ (分)	21	22	21	20	19	19	19	10	31	48	78

\* ビックノメーターを使用して測定した。

(3) トナーの性能試験

上記の方法により、作製したトナーと日本鉄粉機製フェライトキャリアF-150キャリアをトナー濃度が3重量%になるように秤量し、Vブレンダーで適宜混合し均一に分散された現像剤を作った。この現像剤を使用して実際のプリンタで印字したサンプルについて以下の評価試験を行い、結果を表4にまとめた。

プリンタでの印字は、該現像剤を用いて周速約60m/秒で回転するセレンドラムをコロナ電圧を+4kVで一様に正帯電させた後、He-Neレーザで情報を書き込み、磁気ブラシ方式により反転現像した。次いで、記録紙に担持された像を、テノロンロールで定着させた。

(イ). 細線の印字濃度

印刷物の幅1mmの細線部をユニオン光学機製のマイクロフォトメータMPM型を用いて測定した。

(ロ). 大面積画像の印字濃度

印刷物の25×25mm<sup>2</sup>の大面積印刷部をアディビジョンオブコルミーゲンコーポレーション

(Adivision of Kollmorgen Corporation)  
製のマクベス濃度計を用いて測定した。

ト). 非印刷部のトナーカブリの測定

非印刷部の25×25mm<sup>2</sup>の大面积印刷部と、白紙を(ロ)と同様のマクベス濃度計を用いて測定し、  
(非印刷部の濃度) / (白紙の濃度) × 100 (%)  
をもつてカブリを評価した。

表4にこれらの試験結果をまとめた。この試験結果をもとに第1図に混練機回転数と大面积部の画像濃度の関係をまとめた。同図より、混練機の回転数を高くすると、画像品質が向上することが明らかである。次に第2図に平均滞留時間と大面积部の画像濃度の関係をまとめた。同図より、平均混練時間が1分～5分である条件でトナーを製造すると、画像品質の優れたトナーを製造できることが明らかである。

表4 試験結果

試験項目	実施例										比較例						
	実施例										比較例						
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	1	2	3	4	5	6	7
幅1mmの細線濃度(OD値)	1.3	1.3	1.3	1.2	1.1	1.2	1.3	1.0	1.1	1.0	0.7	1.0	0.6	0.6	0.6	0.7	0.7
25×25mm <sup>2</sup> の大面积濃度(OD値)	1.2	1.2	1.2	1.1	1.1	1.2	1.3	1.0	1.1	1.0	0.6	1.0	0.6	0.6	0.6	0.6	0.7
非印刷部のカブリ(%)	0.4	0.4	0.2	0.3	0.2	0.2	0.2	0.3	0.3	0.3	1.4	1.5	3.1	3.0	1.4	1.6	1.5
幅1mmの細線濃度(OD値)	1.3	1.3	1.2	1.3	1.1	1.3	1.3	1.0	1.2	1.0	0.7	0.9	0.7	0.7	0.7	0.7	0.8
25×25mm <sup>2</sup> の大面积濃度(OD値)	1.2	1.2	1.2	1.2	1.0	1.2	1.3	1.0	1.1	0.9	0.6	0.9	0.6	0.6	0.6	0.6	0.7
非印刷部のカブリ(%)	0.5	0.4	0.3	0.3	0.3	0.2	0.3	0.3	0.3	0.3	1.5	1.5	3.0	3.0	1.5	1.7	1.6
30万ページ印刷後の濃度																	

(発明の効果)

本発明によつて得られるトナーは、従来問題となつていたトナー中の着色剤の分散性不足による面質低下を解決し、細線と大面积の高濃度印刷及びカブリ印刷を可能にしたものである。

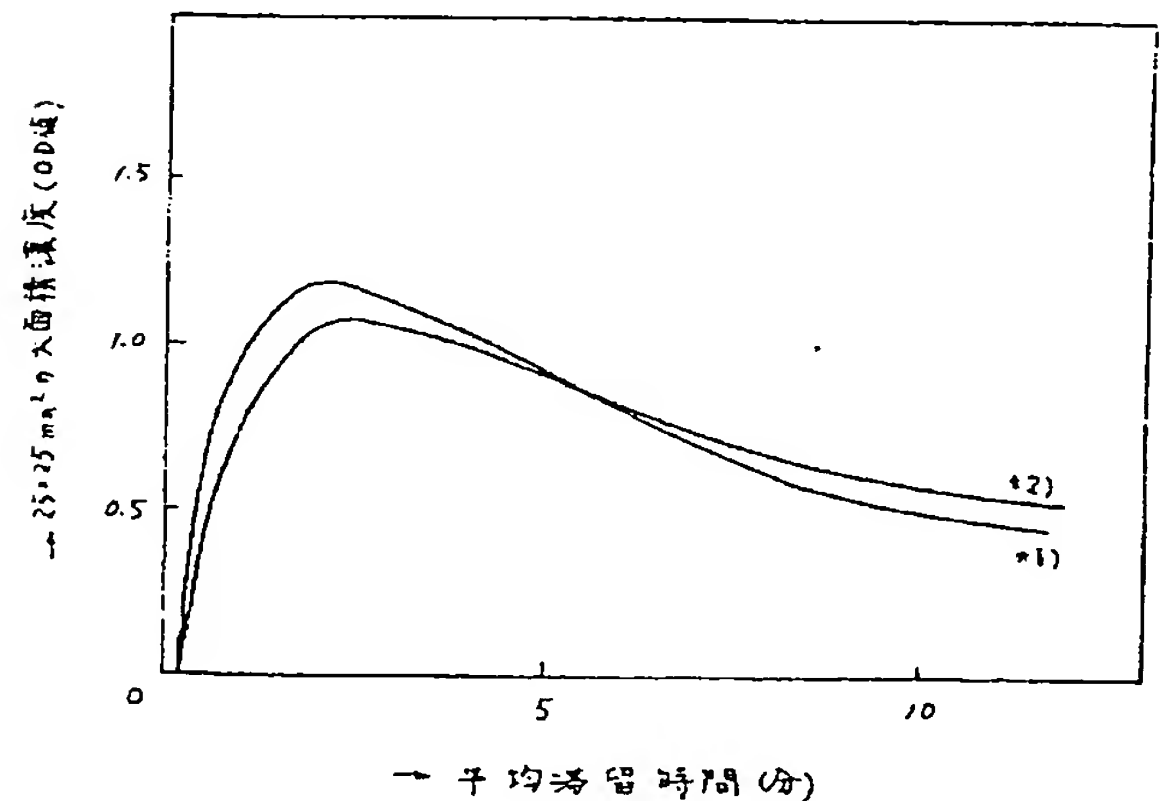
4. 図面の簡単な説明

第1図は、混練機回転数と画像濃度の関係を示すグラフ、第2図は、平均滞留時間と画像濃度の関係を示すグラフ、第3図は、本発明に使用する混練機の一例の断面図である。

符号の説明

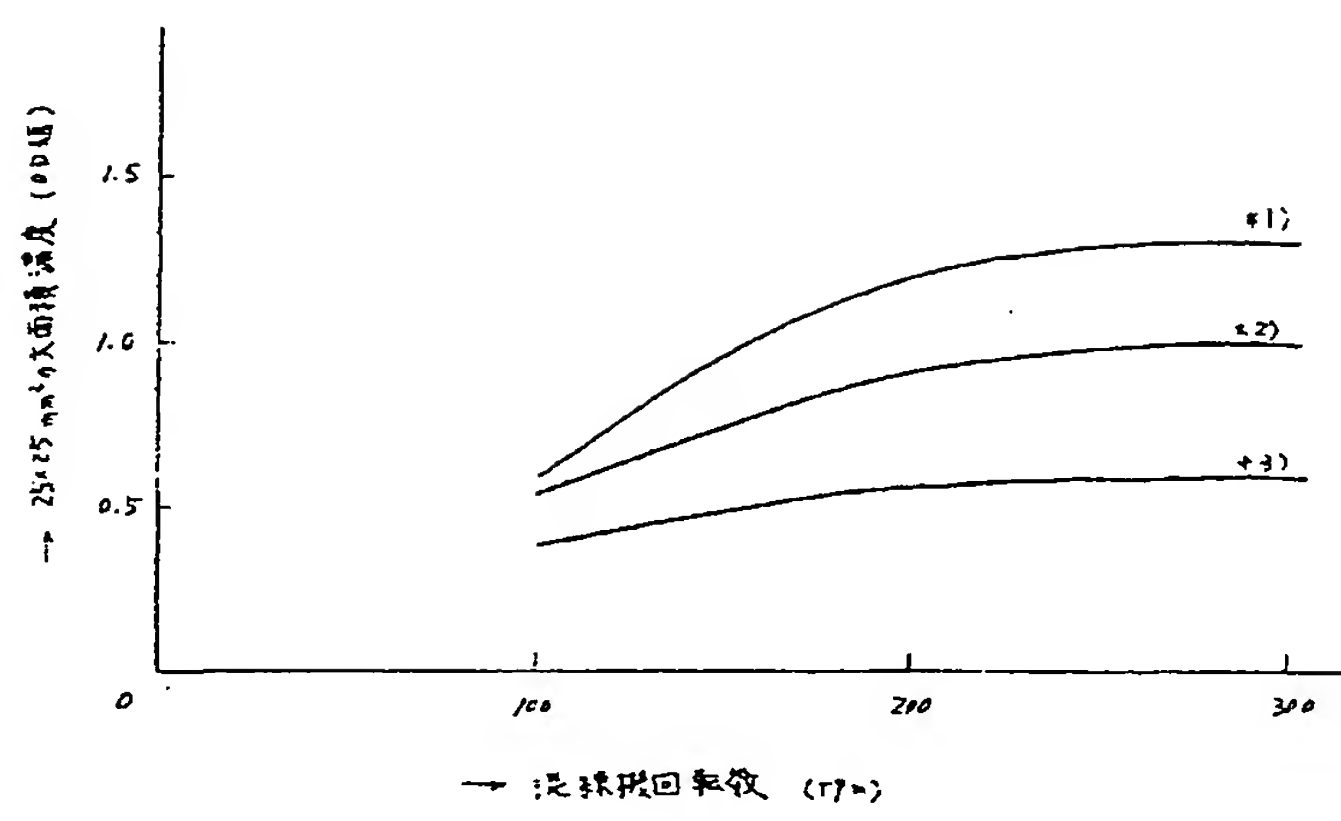
- 1…材料投入口      2…回転軸(スクリュー)  
3…バレル      4…混練物排出口  
5…充填部

代理人 弁理士 若 林 邦 彦



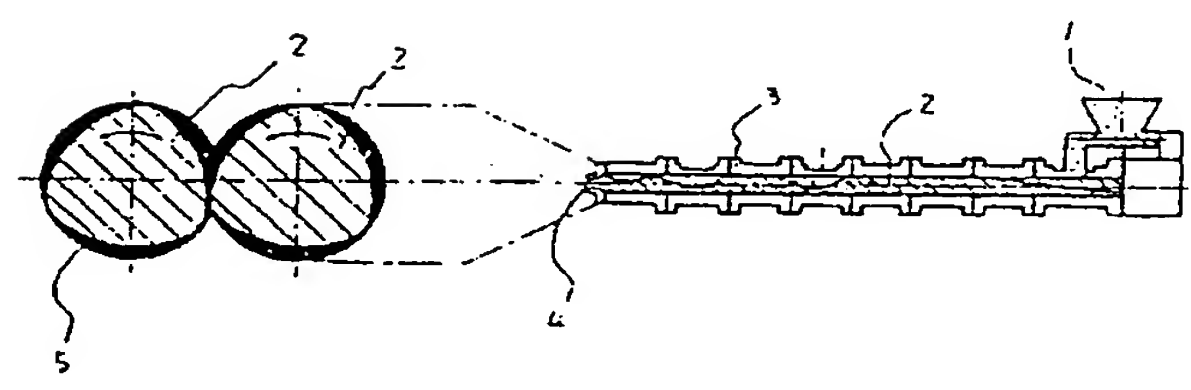
記号	*1)	+2)
型適合	H-3	—
混練機	N-2	N-3
混練温度(℃)	150	—
回転数(rpm)	200	200

第2図



記号	※1)	※2)	※3)
ト丁-配合	H-3	H-4	H-1
泥練機	N-2	—	—
泥練温度(℃)	130	—	—
平均滞留時間(分)	2.1	1.9	2.0

第 1 図



第 3 図